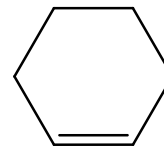
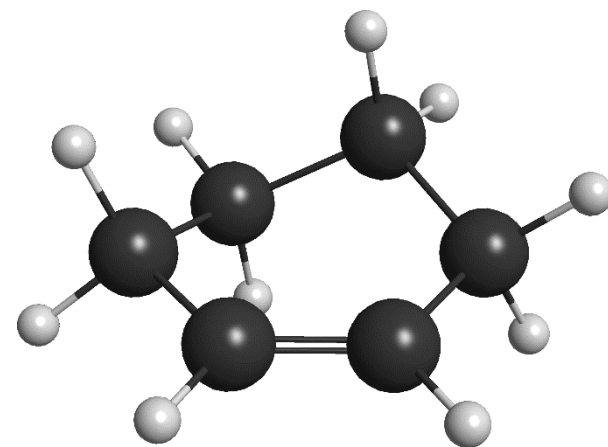
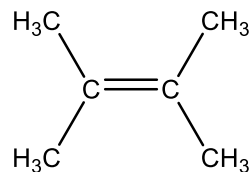
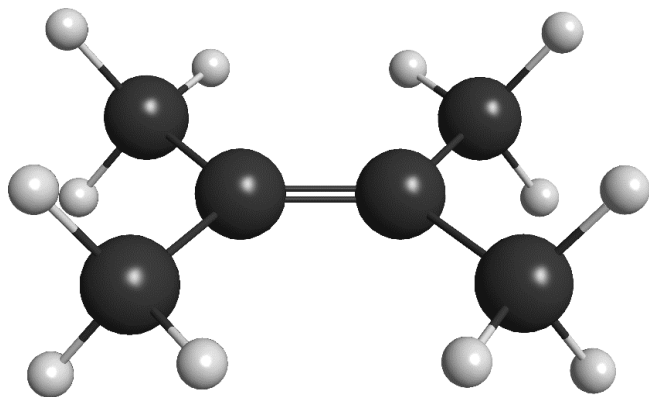
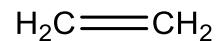
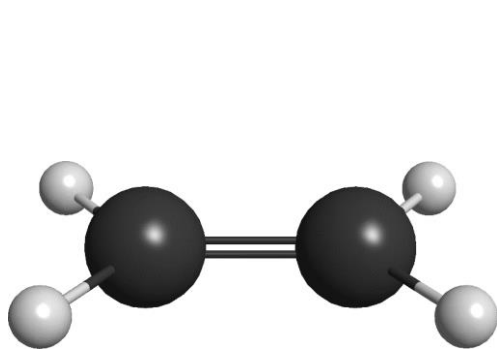


Алкены

Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

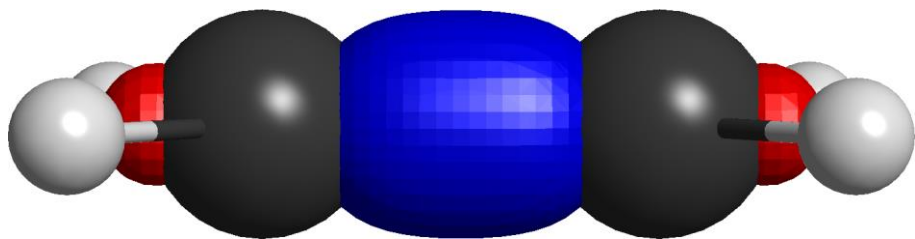
Структура алкенов



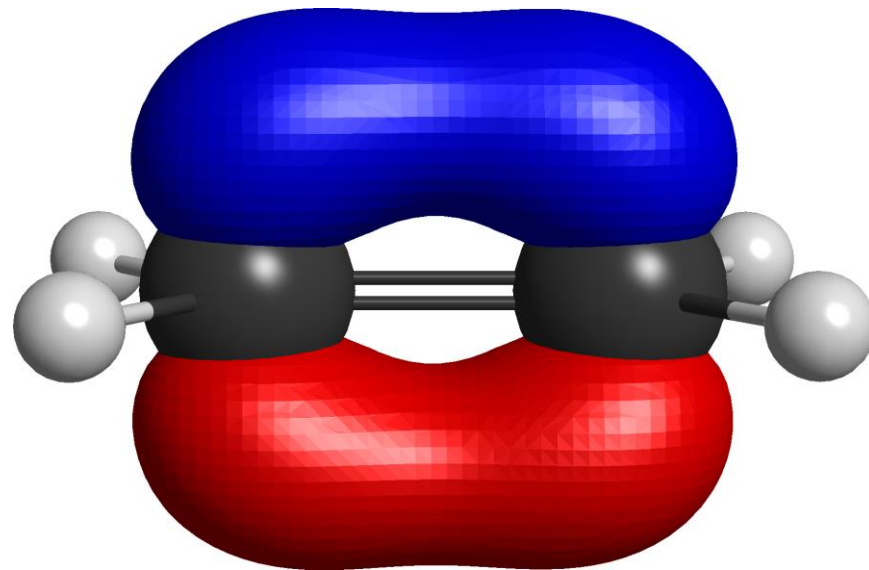
Алкены – углеводороды, в структуре которых имеются двойные связи.

В алкенах углеводороды, образующие двойную связь, имеют по три заместителя. Из-за их взаимного отталкивания они располагаются в вершинах треугольника, поэтому фрагмент, содержащий двойную связь, должен быть плоским.

π -СВЯЗЬ



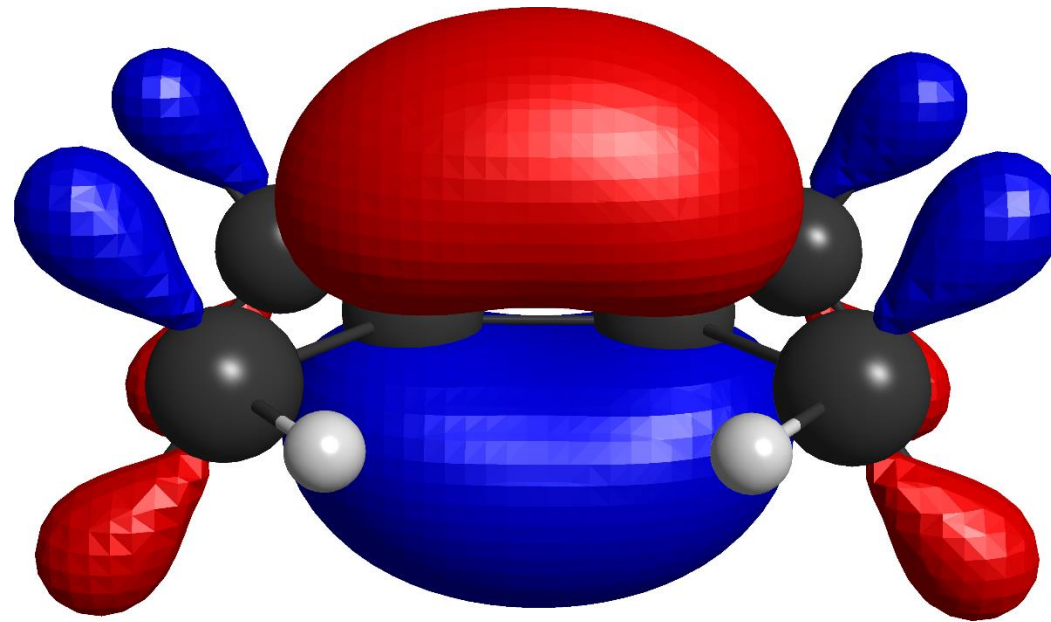
σ -связь образуется при перекрывании орбиталей вдоль оси, проходящей через два атома.



π -связь образуется при перекрывании параллельных р-орбиталей, перпендикулярных линии, соединяющей атомы.

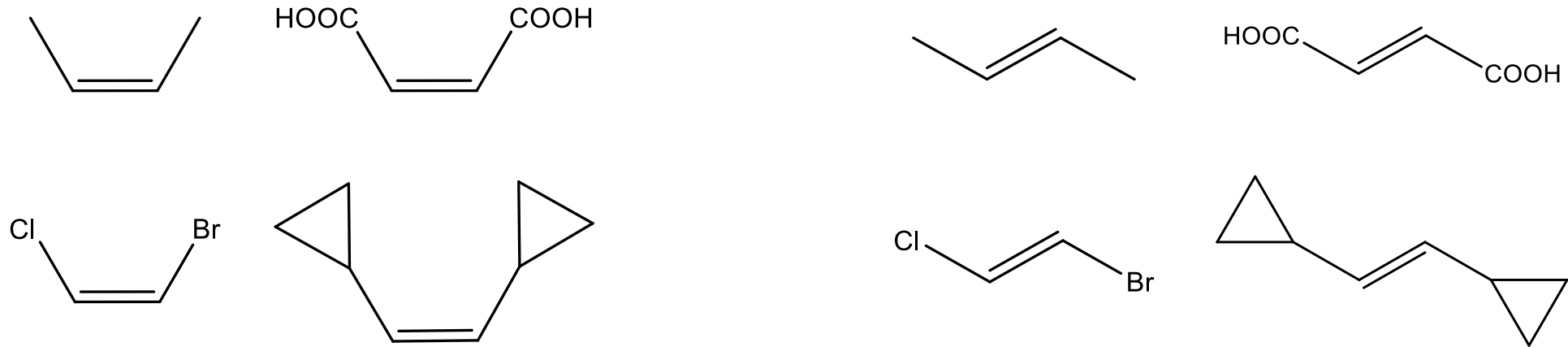
Из-за бокового перекрывания орбиталей π -связь значительно менее прочная, чем σ -связь. Кроме того, в π -связи электроны слабее связаны с углеродами, а электронная плотность π -связи расположена таким образом, что она доступнее для атаки реагентов.

Гиперконъюгация



На устойчивость и реакционную способность π -связи оказывают влияние $\pm I$ -эффекты, в частности, эффект гиперконъюгации. Наличие $+I$ -групп приводит к повышению термодинамической устойчивости связи. С другой стороны, наличие $+I$ -групп приводит к повышению электронной плотности и увеличению реакционной способности π -связи.

Цис/транс-изомерия



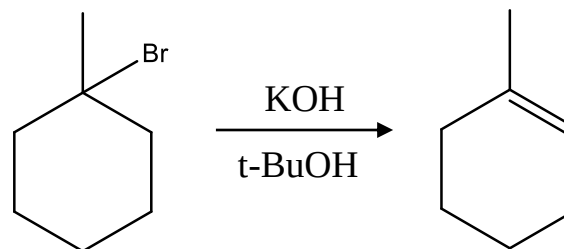
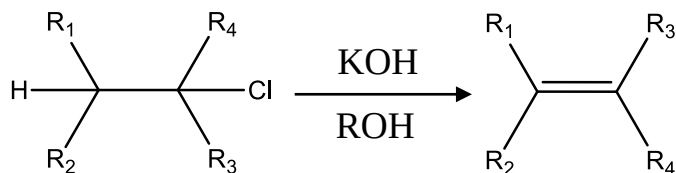
Цис-изомеры

Транс-изомеры

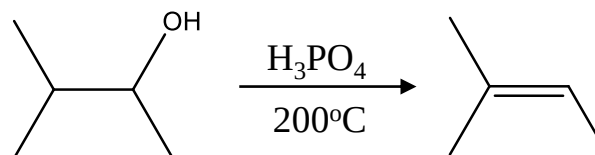
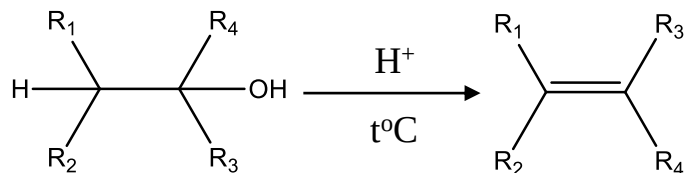
Наличие π -связи затрудняет вращение вокруг двойной связи. Из-за этого возникает изомерия по положению заместителей относительно двойной связи. Если заместители находятся по одну сторону от двойной связи, то это цис-изомер, если по разные стороны – транс-изомер.

Получение алкенов

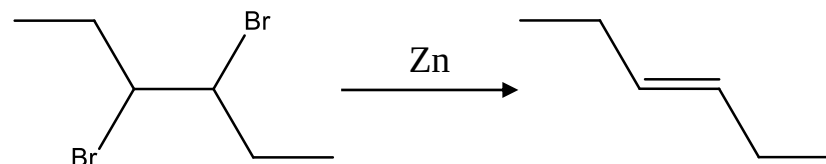
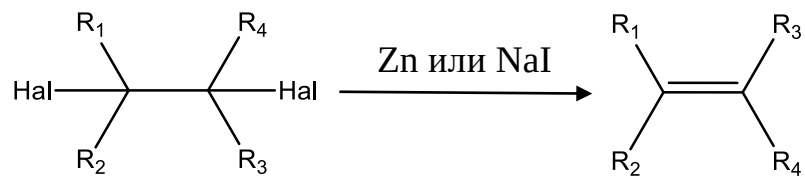
Элиминирование галогеноводородов



Элиминирование воды

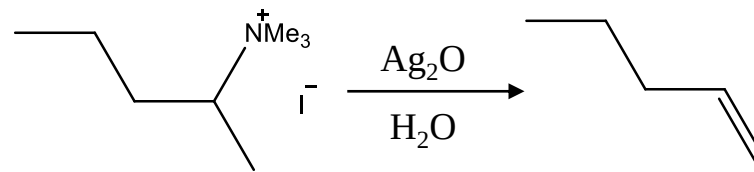
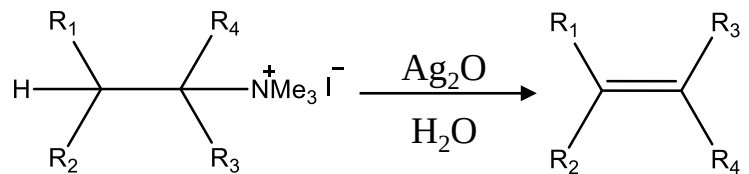


Элиминирование галогенов

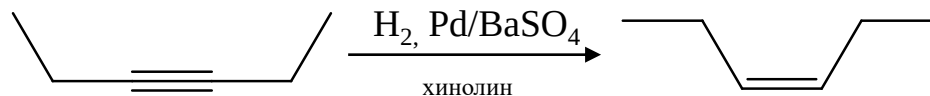
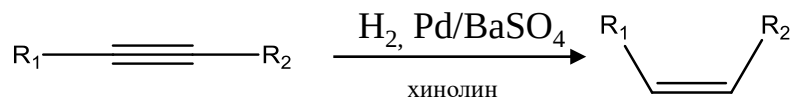


Получение алкенов

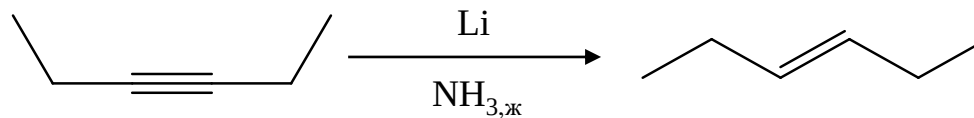
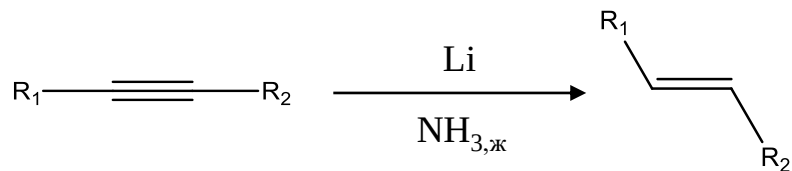
Элиминирование по Гофману



Цис-гидрирование алкинов

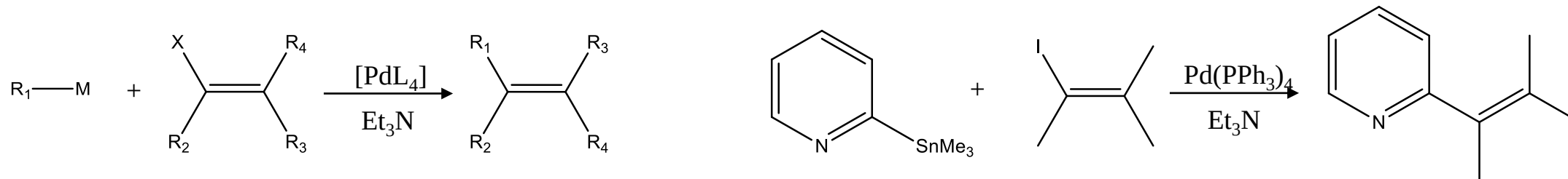


Транс-гидрирование алкинов



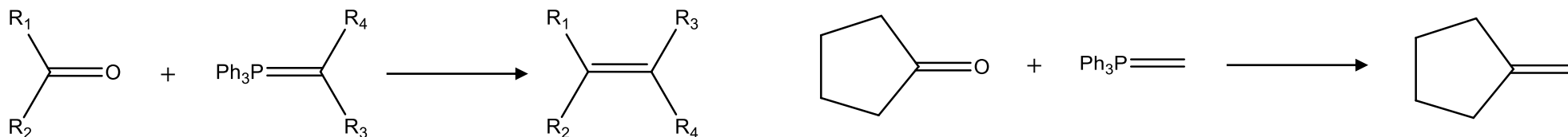
Получение алкенов

Реакции кросс-сочетаний

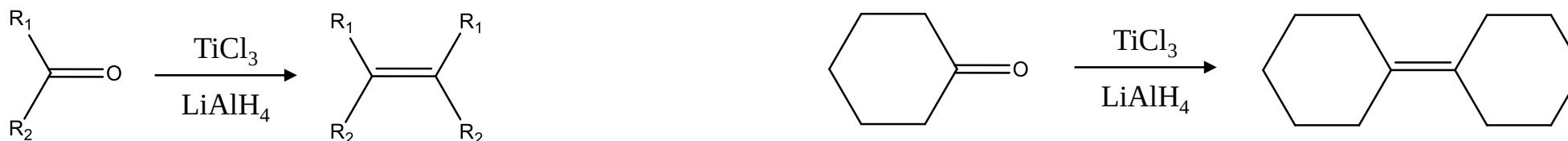


R_1M – металлоорганическое соединение, X – чаще всего галоген.

Реакция Виттига



Реакция МакМурри

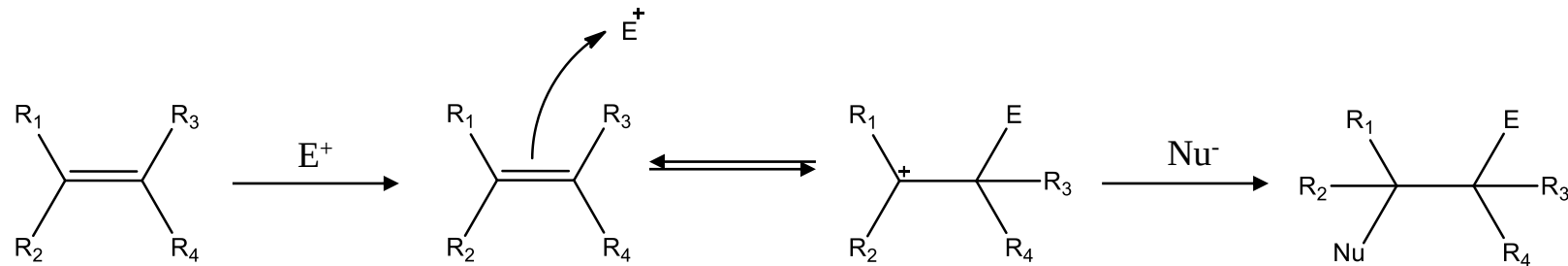


Электрофильное присоединение

Электрофилы E^+ - частицы, притягивающиеся к отрицательному заряду, к ним относятся катионы галогенов, ионы H^+ и некоторых металлов, карбокатионы.

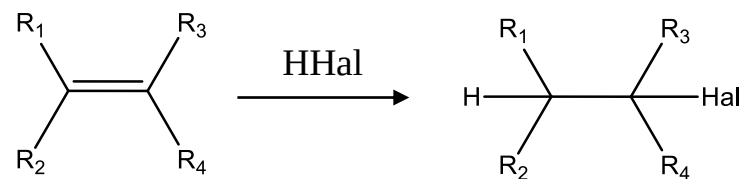
Нуклеофилы Nu^- - частицы, притягивающиеся к положительному заряду, нуклеофилами являются OH^- , спирты и амины, карбоанионы.

Электрофилы могут атаковать электронную плотность алкенов, инициируя реакции электрофильного присоединения.

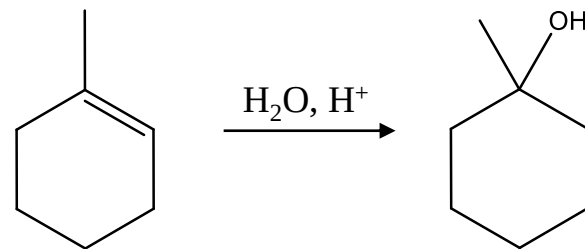
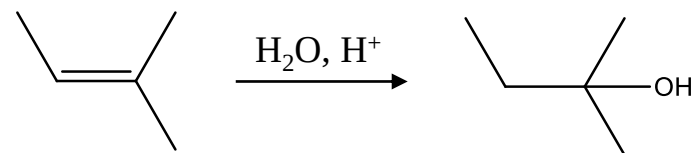
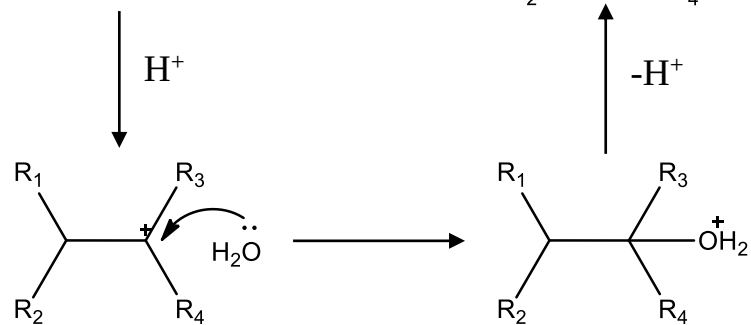
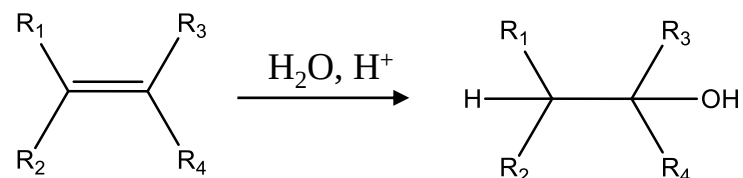
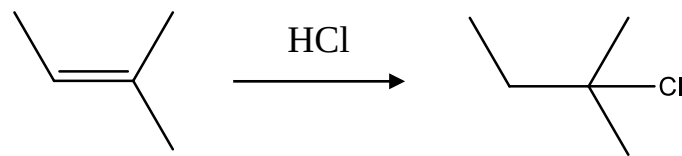


Самой медленной является стадия образования карбокатиона, поэтому устойчивость карбокатиона определяет скорость и направление реакции.

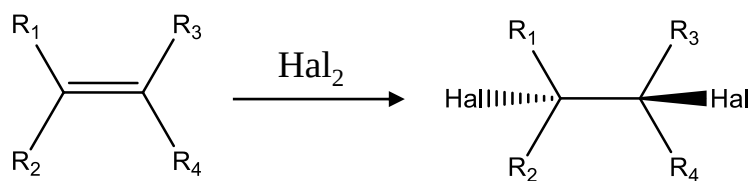
Электрофильное присоединение



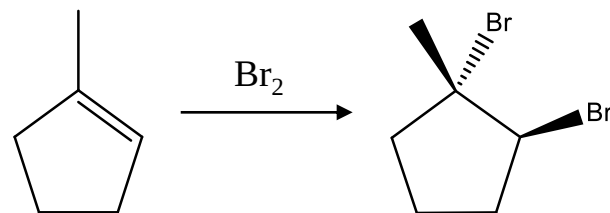
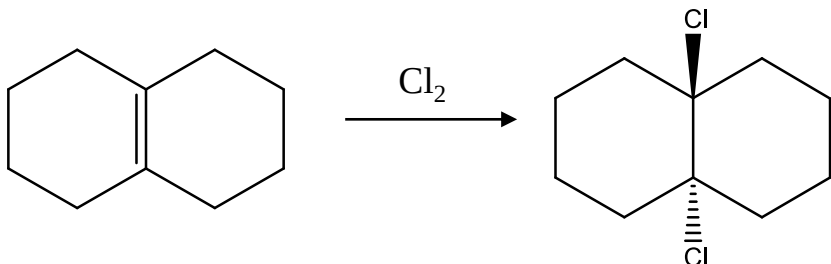
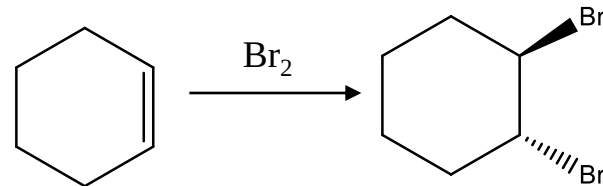
$\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



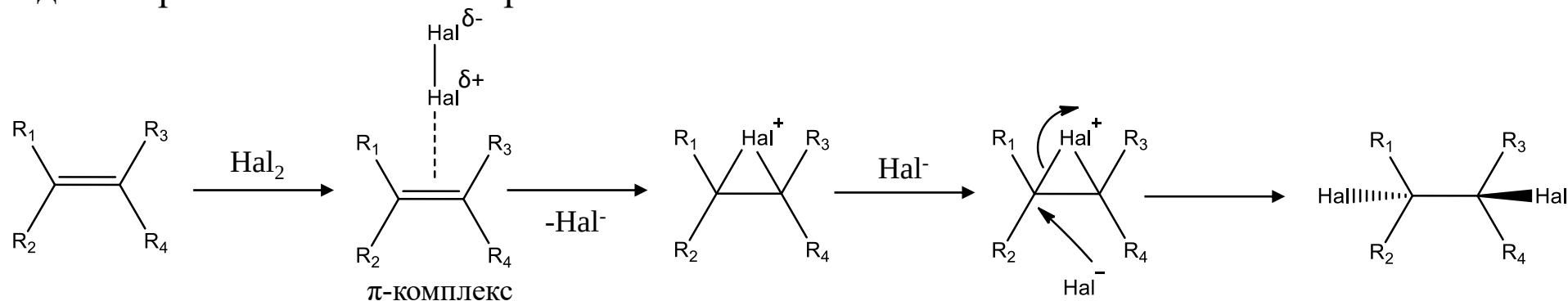
Галогенирование



Hal = Cl, Br

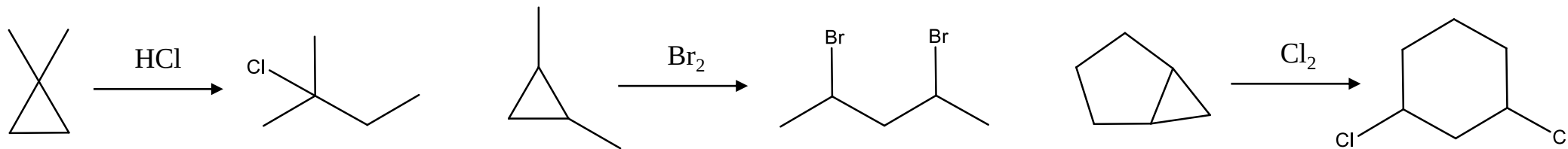
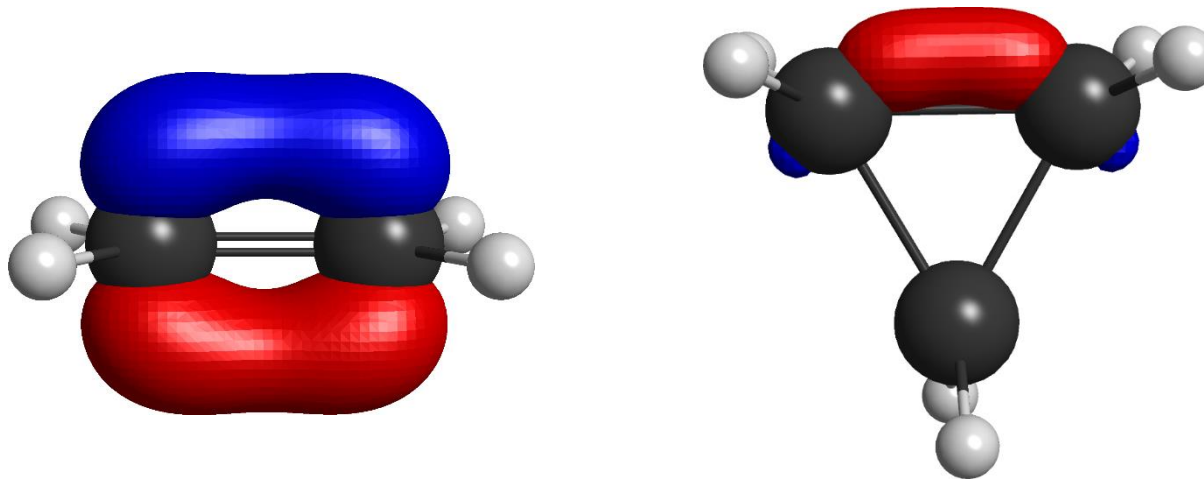


Присоединение галогенов происходит транс-специфично. Это объясняется тем, что первоначально происходит образование трёхчленного цикла с галогеном, который затем раскрывается при атаке галогенидом с противоположной стороны.



В случае йода образуются циклы с тремя или пятью галогенами, которые разваливаются на исходные реагенты.

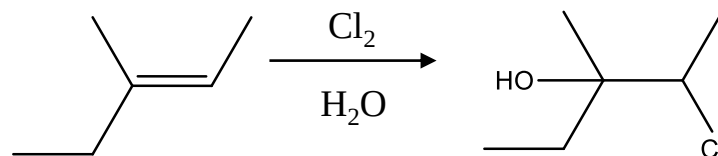
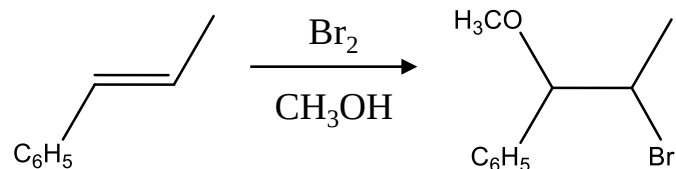
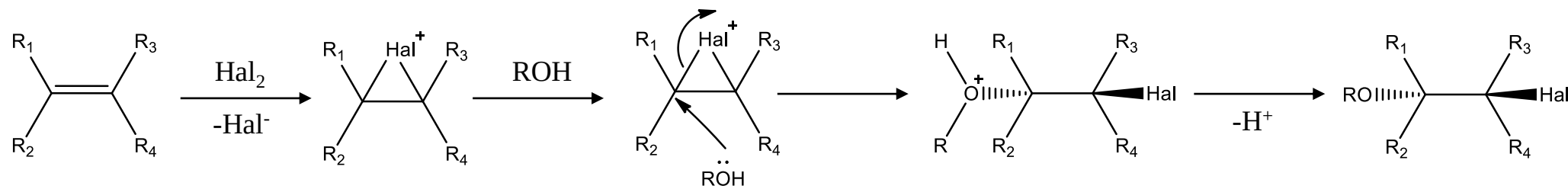
Электрофильное присоединение к циклопропану



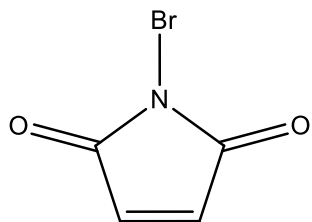
Связи в циклопропане отчасти имеют характер π -связи, поэтому циклопропан так же, как и алкены, вступает в реакции электрофильного присоединения. При этом направление реакции тоже определяется устойчивостью промежуточно образующегося карбокатиона.

Реакции с растворителем

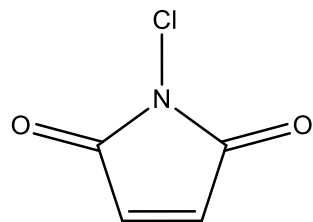
В реакции электрофильного присоединения в качестве нуклеофила может выступить растворитель.



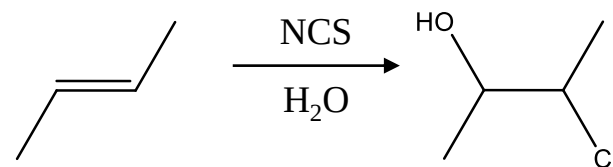
Чтобы увеличить выход продукта сольволиза, используют разбавленные растворы или в качестве источника галогена используют NBS или NCS, в которых у галогена степень окисления равна +1.



N-бромсукцинимид (NBS)

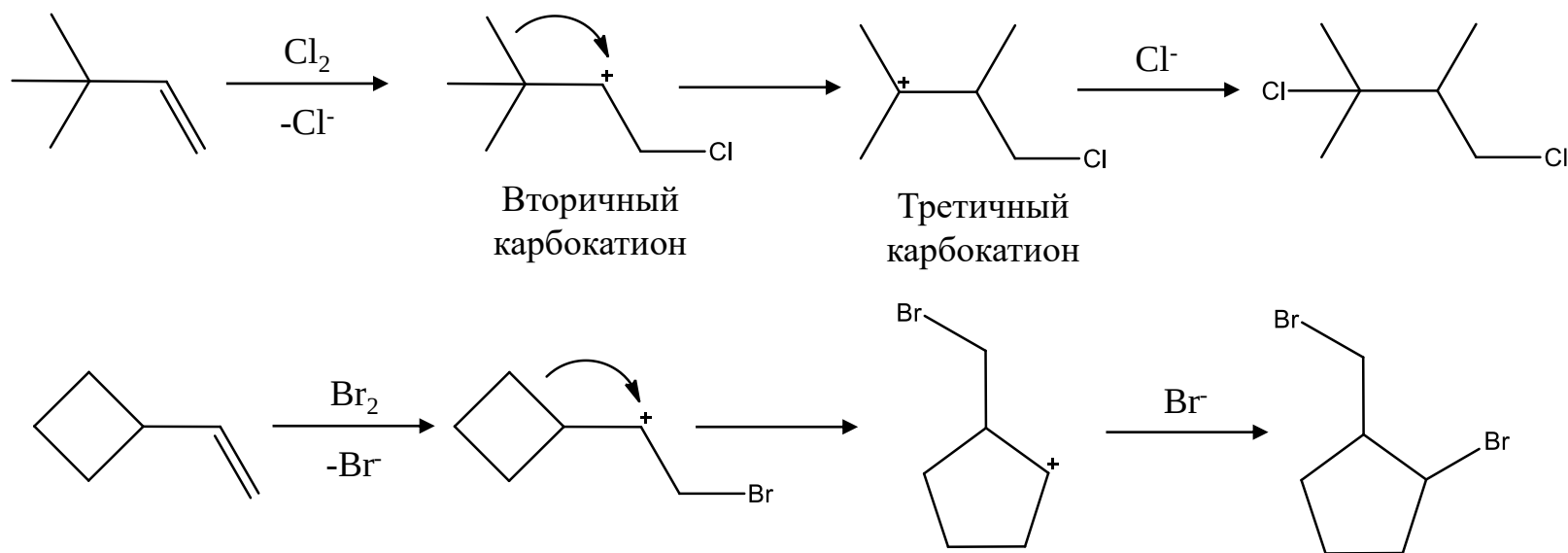


N-хлорсукцинимид (NCS)

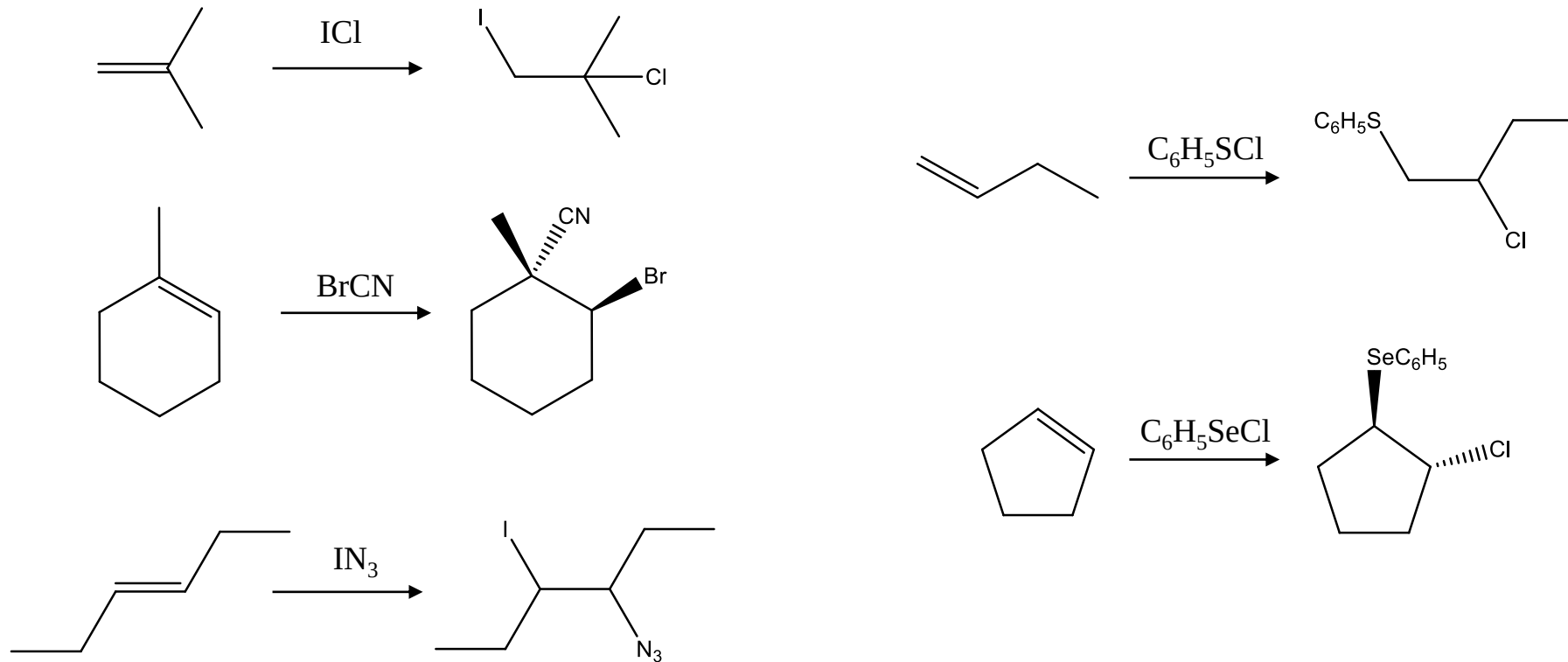


Скелетные перегруппировки

В реакциях, включающих стадию образования карбокатиона, могут происходить перегруппировки с разрывом C-C связи, приводящие к образованию более устойчивого карбокатиона.



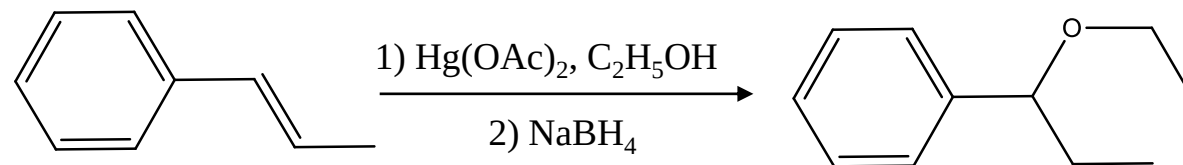
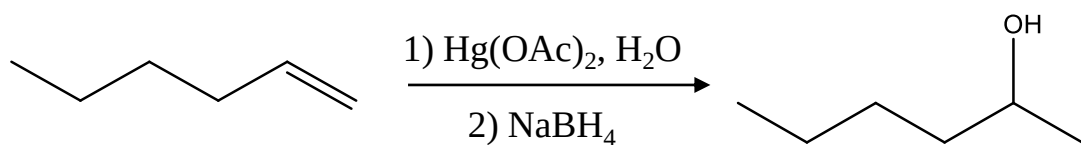
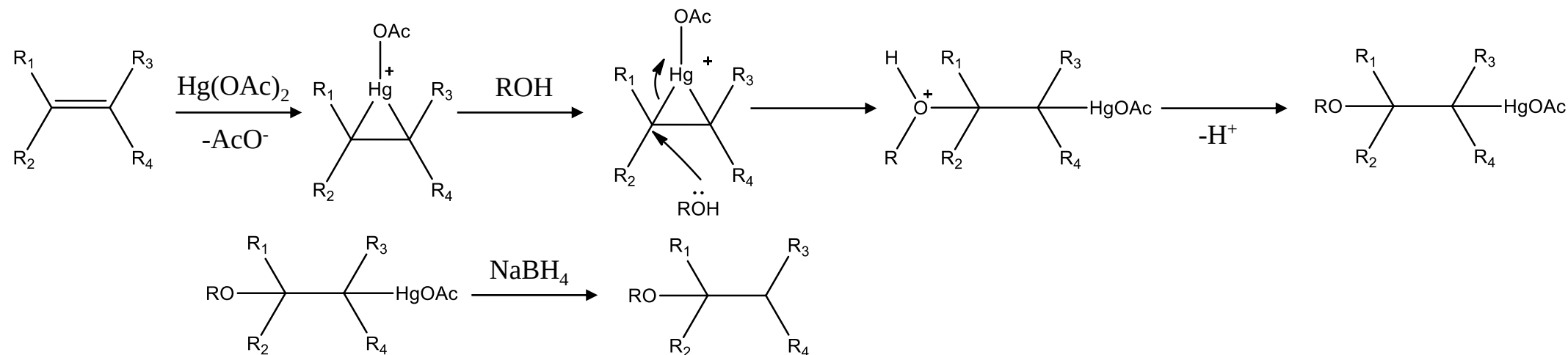
Присоединение псевдогалогенидов



Присоединение псевдогалогенидов происходит так же транс-специфично и таким образом, чтобы промежуточно образовывался наиболее устойчивый карбокатион.

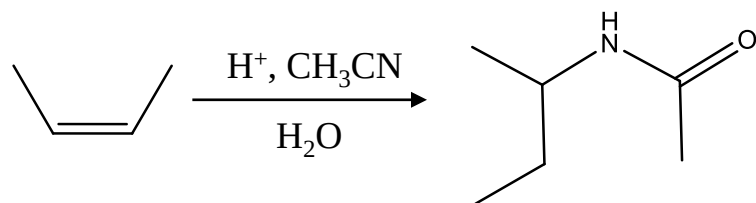
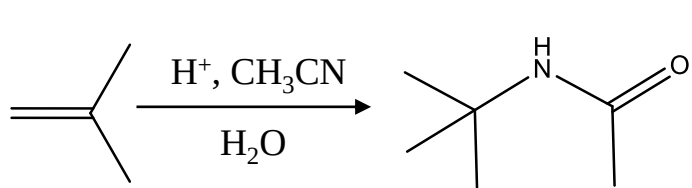
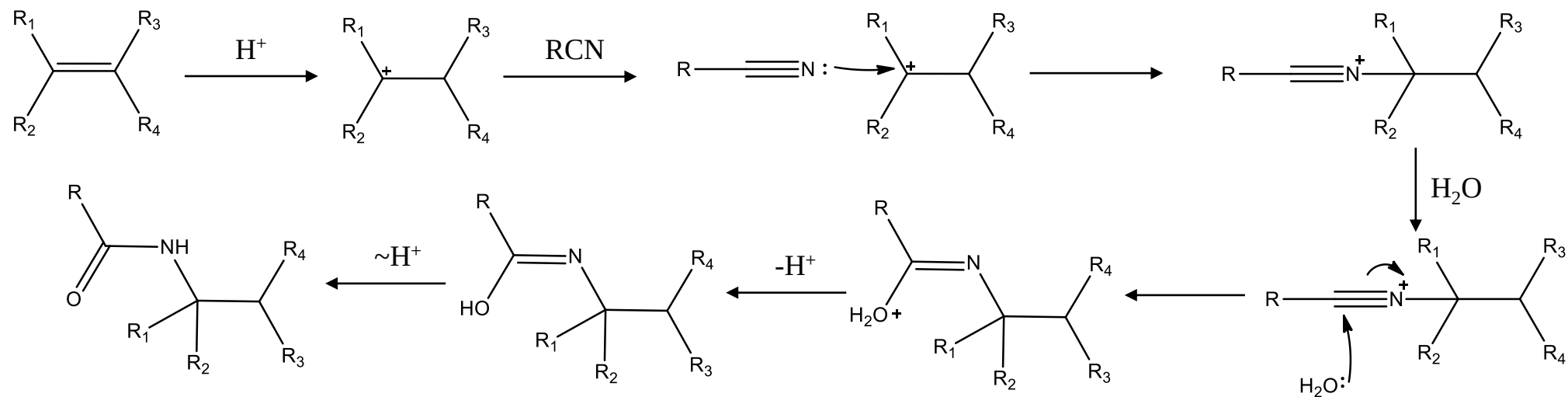
Оксимеркурирование и демеркурирование

Оксимеркурирование – реакция алкенов с солями ртути в водных или спиртовых растворах, приводящая к образованию ртутьорганических соединений. На этапе демеркурирования ртуть удаляют с помощью NaBH_4 .



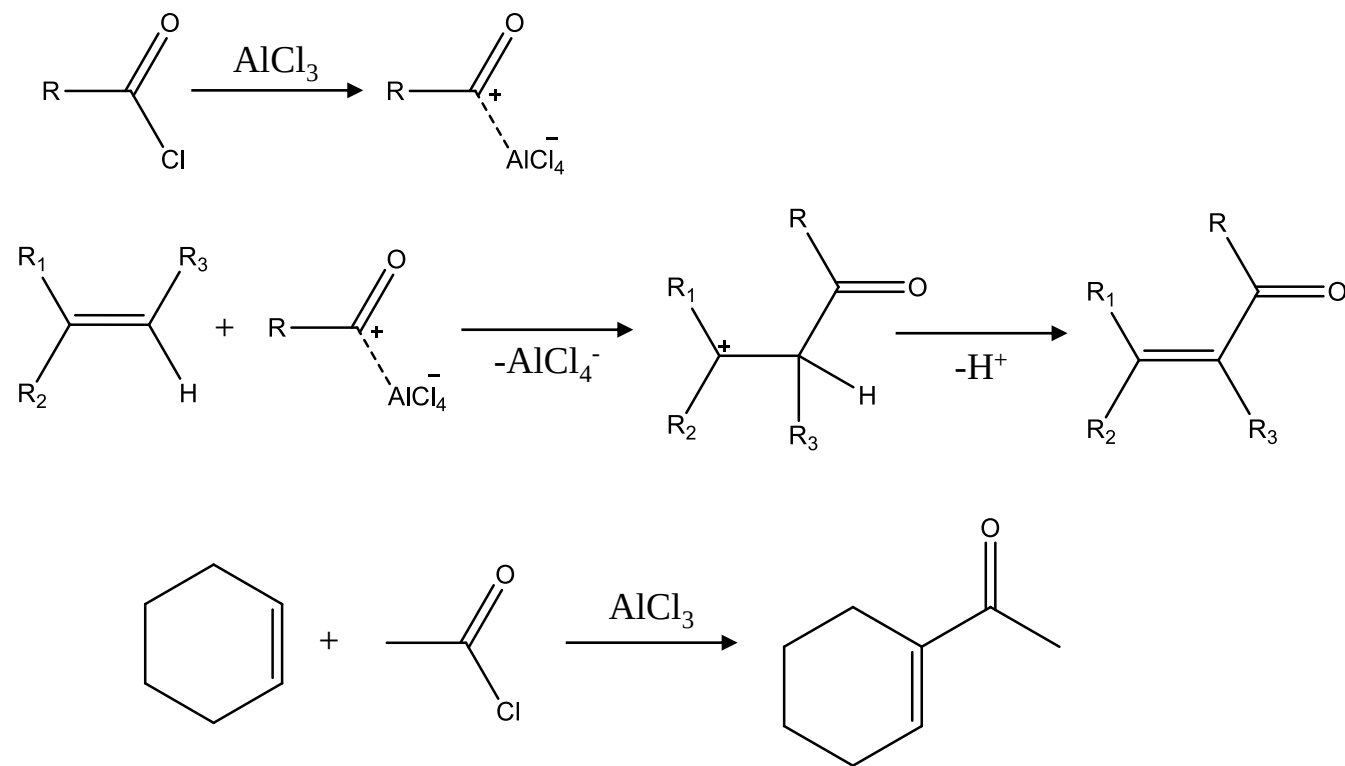
Реакция Риттера

Реакция алкенов с нитрилами в кислой среде, приводящая к образованию амидов.



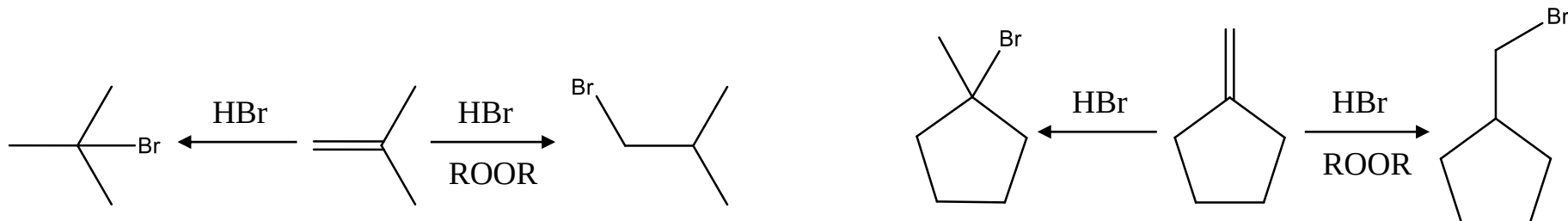
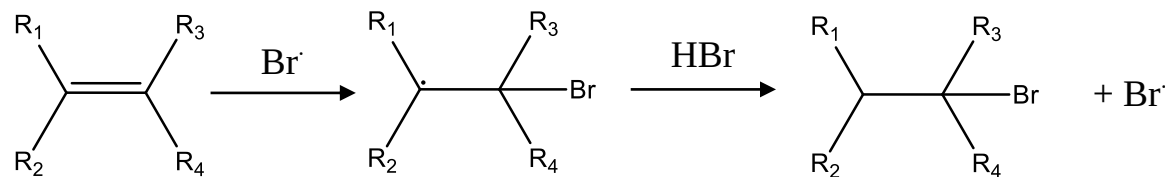
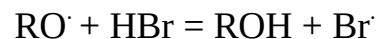
Ацилирование алкенов

При ацилировании алкенов один из водородов замещается на ацильную группу. Электрофилом в этой реакции служит карбокатион, который получается из хлорангидридов кислот под действием кислоты Льюиса.



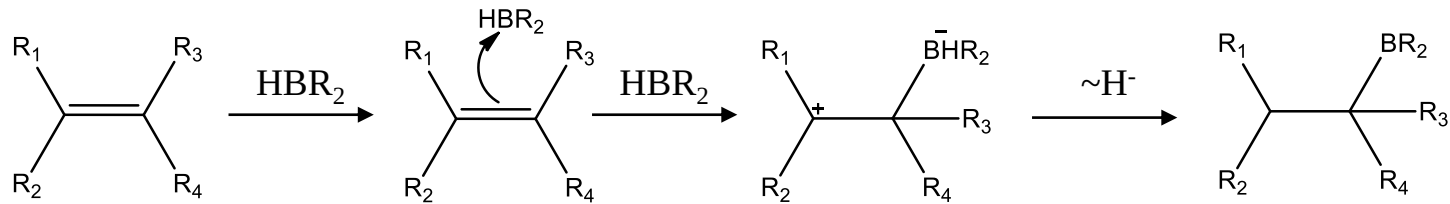
Реакция Хараша

Направление реакций электрофильного присоединения HBr определяется образованием карбокатиона. В случае простейших алкильных заместителей это означает, что Br будет присоединяться к наиболее замещённому углероду. Чтобы направить реакцию по другому направлению используют радикальное бромирование - для этого к реакционной смеси добавляют органические перекиси ROOR.

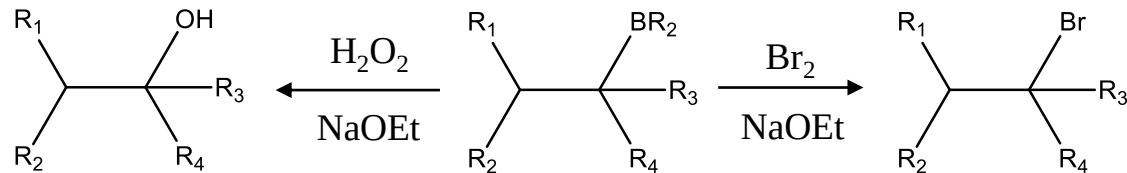


Гидроборирование

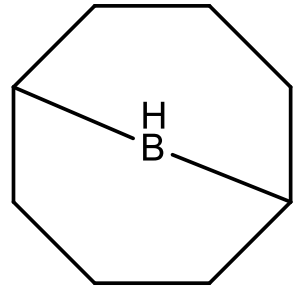
Бор менее электроотрицателен, чем водород, поэтому в отличие от большинства соединений HX присоединение боранов к алкенам начинается с атаки бора, а не водорода.



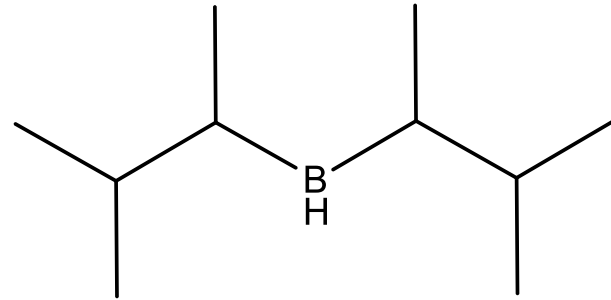
Последующее окисление бора приводит к образованию продуктов, которые не получались бы при прямой реакции алкена с HX .



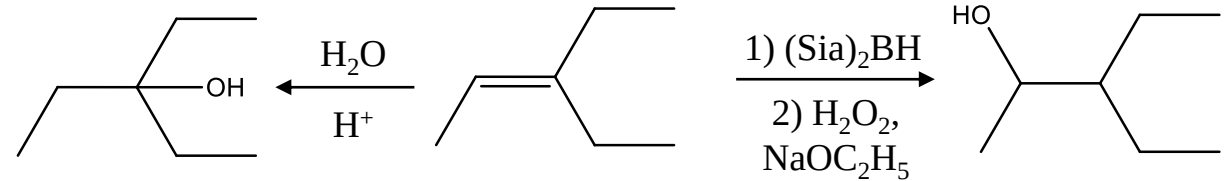
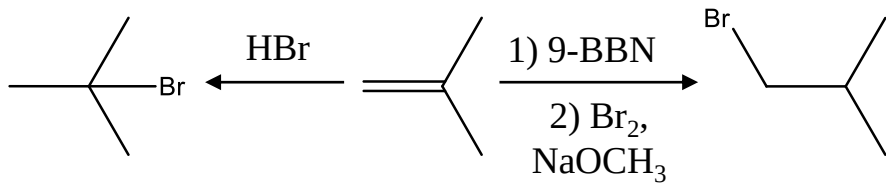
Гидроборирование



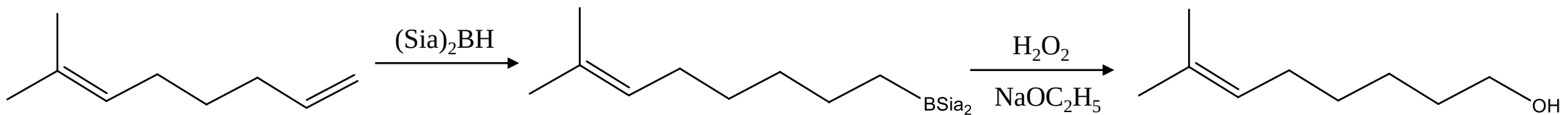
9-борабицикло[3.3.1]нонан (9-BBN)



Дисиамилборан (Sia_2BH)

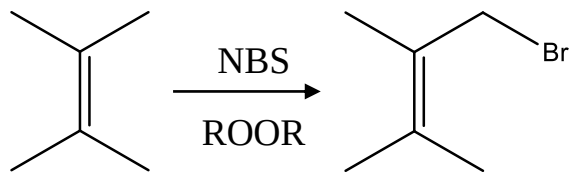
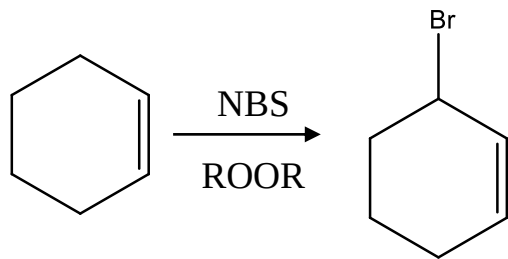
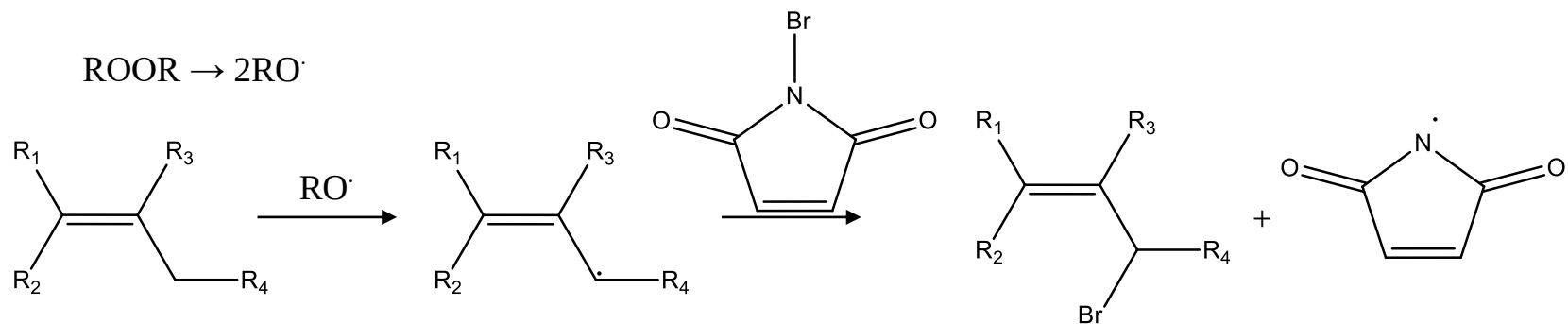


Особенностью дисиамилборана является то, что при наличии нескольких двойных связей в молекуле из-за стерических затруднений он будет атаковать наименее замещённую.

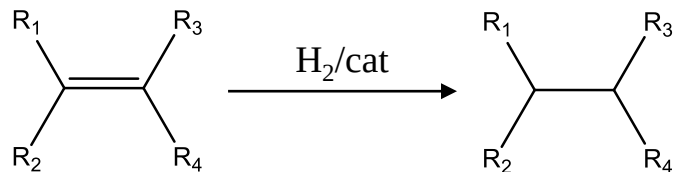


Бромирование по Волю-Циглеру

В аллильном положении алкенов образуются крайне устойчивые карборадикалы. Однако прямым радикальным бромированием не удаётся провести селективное бромирование аллильного положения, поскольку с ним конкурирует присоединение по двойной связи. Чтобы избежать присоединения по двойной связи, стараются получить радикалы брома в малых концентрациях. Это возможно при использовании NBS и перекисей.



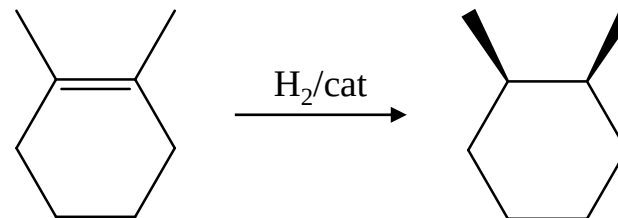
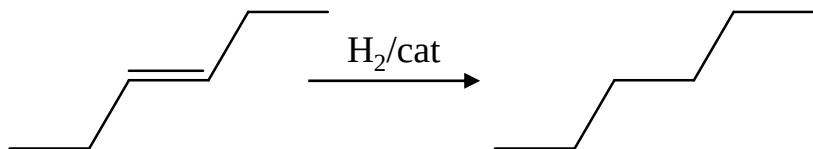
Гидрирование



В качестве катализатора при гетерофазном гидрировании используют металлы, способные поглощать водород — Pt, Pd, Ni.

Для гомогенного катализа используют комплексы благородных металлов: $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ или $[(C_6H_5)_3P]_3RuHCl$.

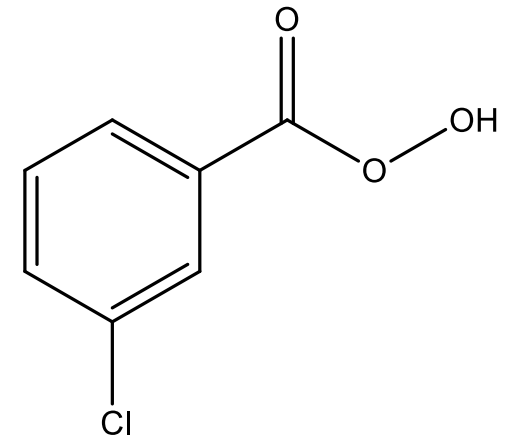
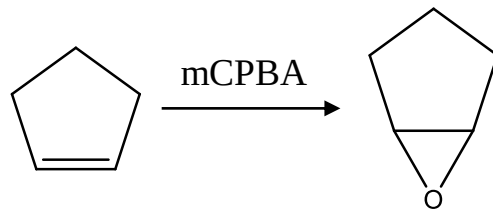
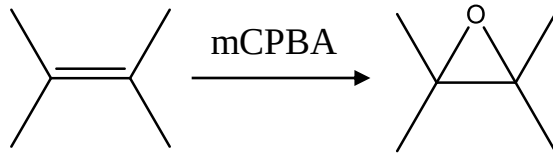
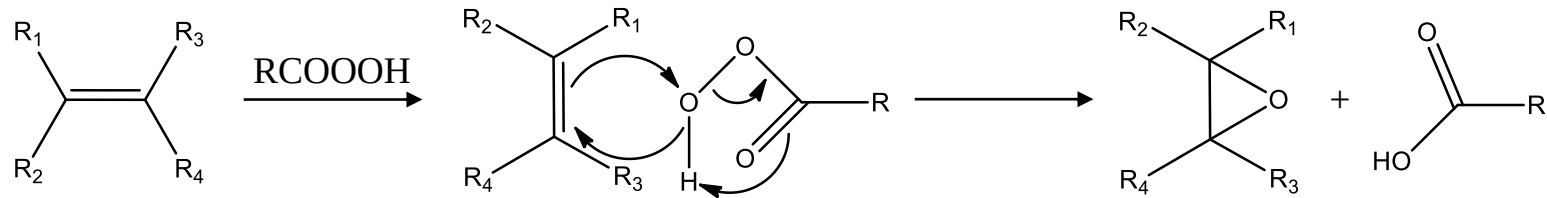
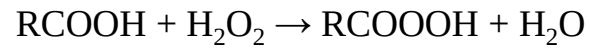
В обоих случаях происходит цис-гидрирование, поскольку атака водорода происходит с одной стороны — с поверхности металла или со стороны катализатора.



При гидрировании не восстанавливаются карбонильные группы, цианиды и карбоксильные группы.

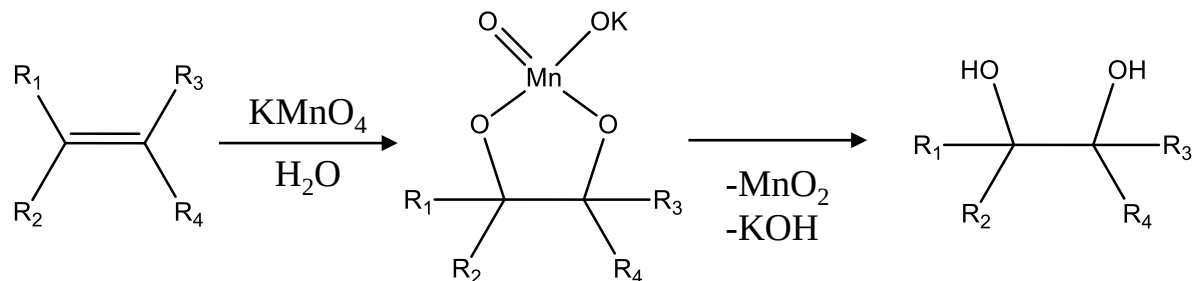
Эпоксидирование

Эпоксид – трёхчленный цикл с кислородом. Эпоксиды получают окислением алкеном с помощью пероксикислот RCOOOH . Самая часто используемая пероксикислота – mCPBA.

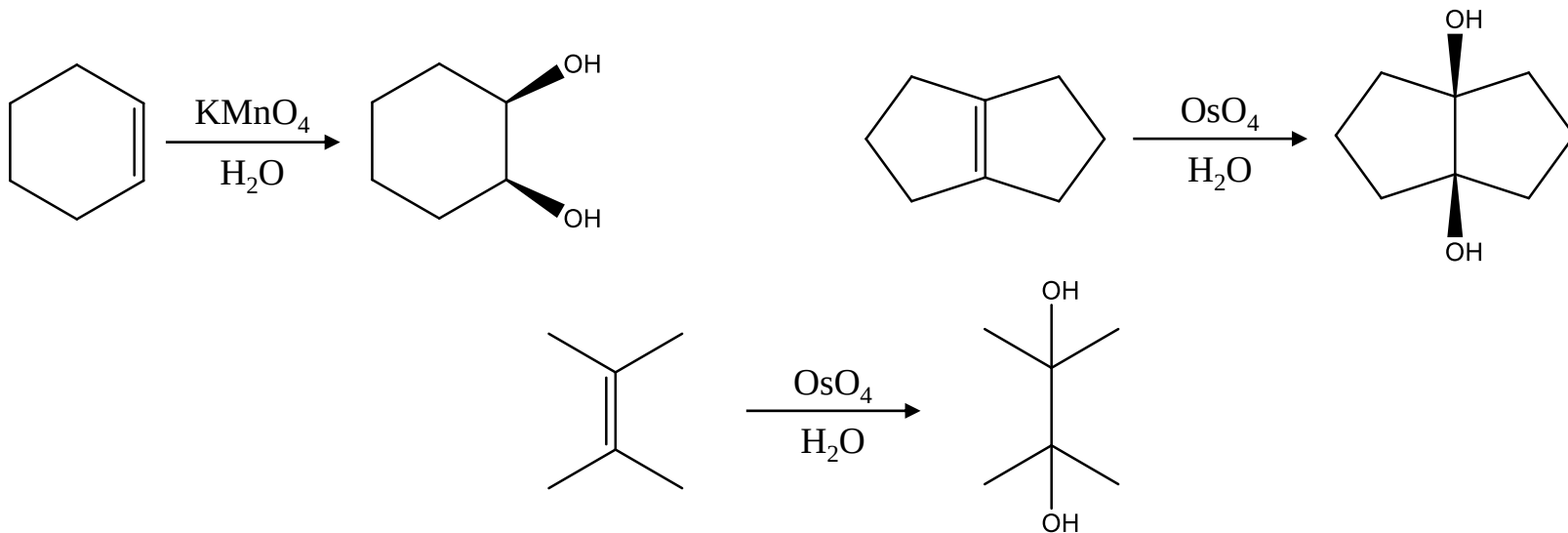


Мета-хлорпербензойная кислота (mCPBA)

Окисление алкенов

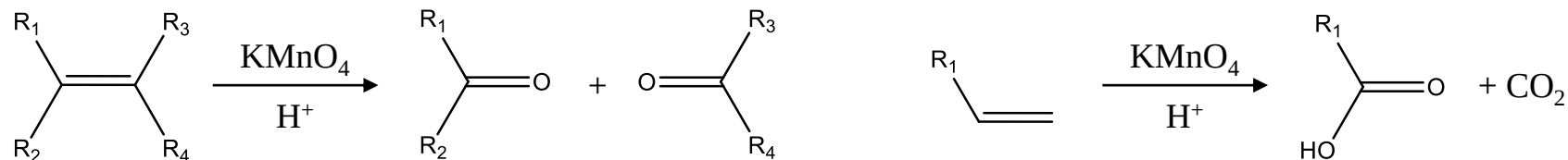


Из-за образования циклического эфира марганцевой кислоты в ходе реакции образуются транс-диолы. Вместо перманганата калия иногда используют тетраоксид осмия.

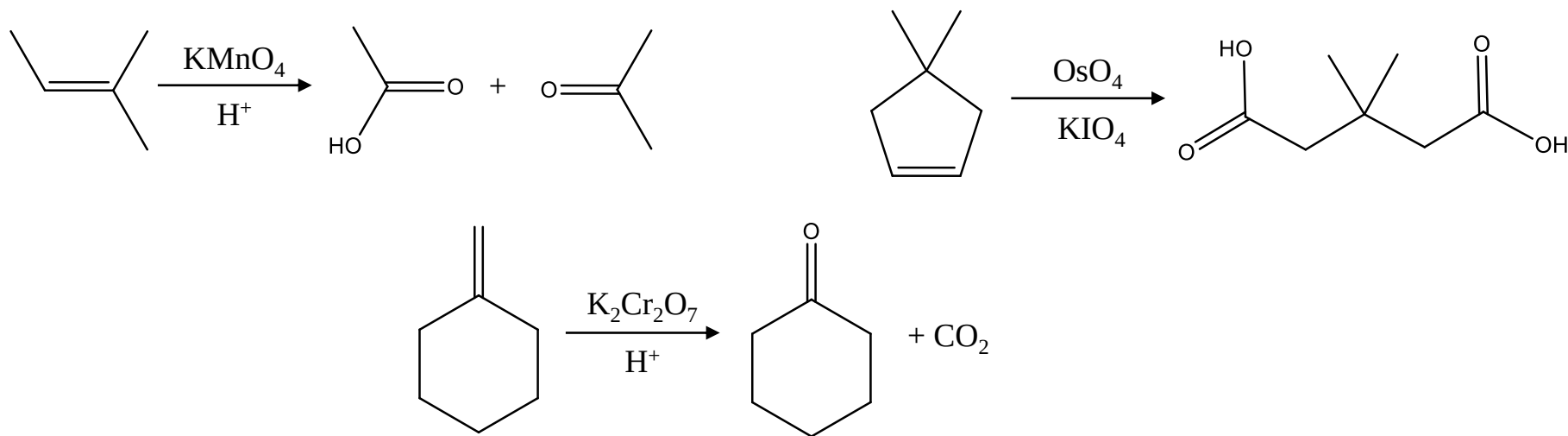


Окисление алкенов

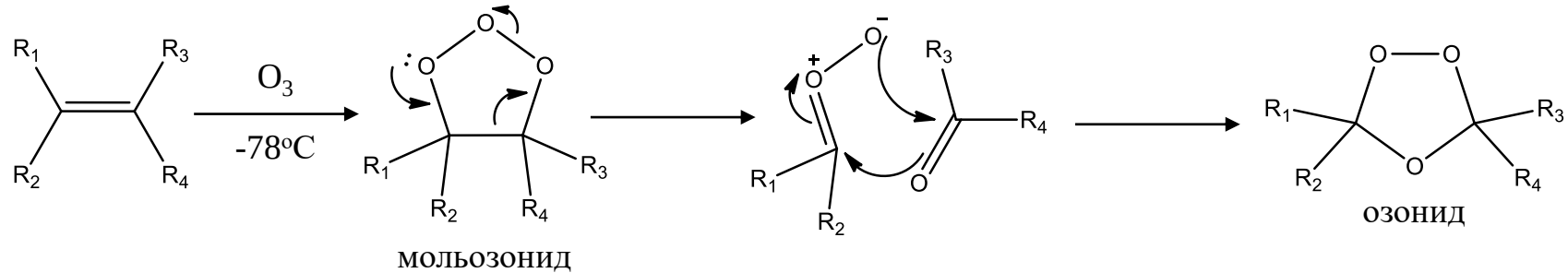
При окислении перманганатом калия в кислой среде происходит разрыв двойной связи и окисляются водороды, если они есть около двойной связи. В результате, если у углерода не было водородов, то образуется кетон, если один водород – карбоновая кислота, если два – CO_2 .



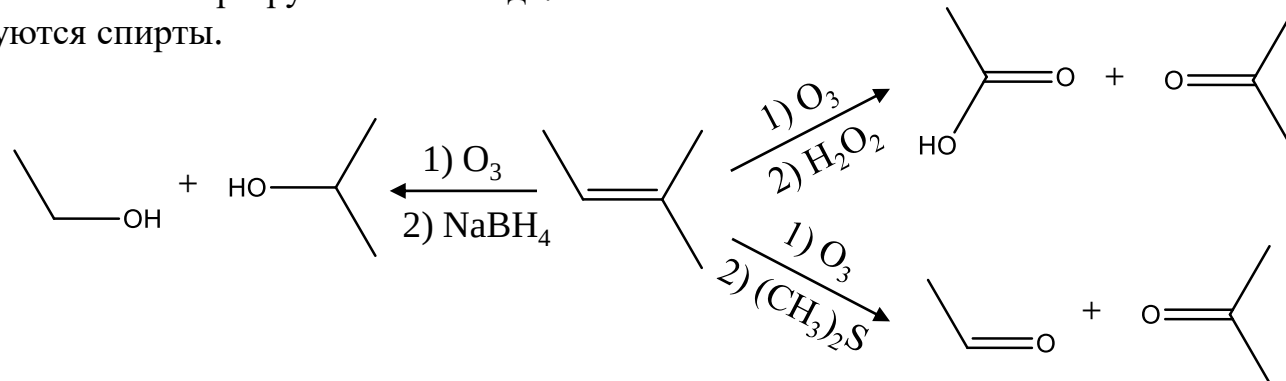
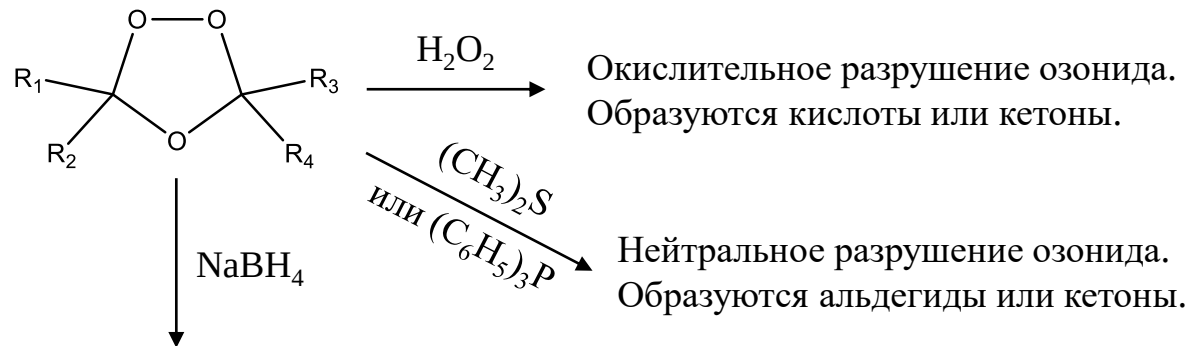
Кроме того, для окисления можно использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или NaVO_3 в кислой среде или смесь $\text{OsO}_4 + \text{KIO}_4$.



Озонолиз алкенов



Далее озонид разрушают тремя различными вариантами.



Аллильное окисление

